

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平6-510268

第3部門第1区分

(43)公表日 平成6年(1994)11月17日

(51)Int.Cl.*
C 0 1 B 33/16識別記号
F I
序内整理番号
7202-4G

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 4 頁)

(21)出願番号	特願平4-510552
(86) (22)出願日	平成4年(1992)5月22日
(85)翻訳文提出日	平成5年(1993)11月24日
(86)国際出願番号	PCT/NO92/00096
(87)国際公開番号	WO92/20623
(87)国際公開日	平成4年(1992)11月26日
(31)優先権主張番号	912006
(32)優先日	1991年5月24日
(33)優先権主張国	ノルウェー(NO)
(81)指定国	E P (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LU, MC, N L, SE), AU, BR, CA, FI, JP, NO, U S

(71)出願人	シンペント アクチーセルスカフ ノルウェー国 エヌ-7034 トロンドハイ ム(番地なし)
(72)発明者	エイナルスラッド, マリアン ノルウェー国エヌ-7078 サウブスタッ ド, サウブスタッドリングゲン 2イー
(72)発明者	ハエレイド, シブ ノルウェー国エヌ-7033 トロンドハイ ム, パルテルス ベイ 5エイ
(74)代理人	弁理士 浅村 基 (外3名)

(54)【発明の名称】シリカ エアロゲル様材料の製造方法

(57)【要約】

テトラアルコキシシランの加水分解及び重縮合により、水性アルコールにより取り囲まれたシリカ スケルトンであるアルコゲルを形成し、然る後、水性メタノールを蒸発により除去してシリカ キセロゲルを製造する方法。形成されたアルコゲルをテトラアルコキシシランの溶液と接触させ、その接触を室温以上に維持してシリカ スケルトンを強化し、然る後、そのゲルを室温以上の温度ではなく大気圧でゆっくり乾燥する。アルコゲルをテトラアルコキシシランの溶液と接触させる前に、それを溶液(例えば、水性メタノール)で洗浄し、シリカ スケルトンを取り巣く水性アルコールの組成を変化させるか、又はアルコゲルの表面の官能基を変化させてよい。

説明書

1. テトラアルコキシシランの試水分解及び重合により、水性アルコールにより取り囲まれたシリカ・スケルトンであるアルコゲルを形成し、然る後、水性アルコールを蒸発により除去してシリカ・キセロゲル（エアロゲル）を製造する方法において、形成されたアルコゲルをテトラアルコキシシランの溶液と接触させ、その接触を常温以上に維持してシリカ・スケルトンを強化し、然る後、そのゲルを常温以上の温度でほど大気圧でゆっくり乾燥することを特徴とするシリカ・キセロゲルの製造方法。

2. アルコゲルをテトラアルコキシシランの溶液、またはくはそのアルコール溶液と接触させる、請求項1に記載の方法。

3. 更に乾燥させる前のアルコゲルを任意に水性アルコールで洗浄する、請求項1又は2に記載の方法。

4. テトラメチルシリランをアルコゲルの製造に用い、次にそれをアルコール、特にメタノール中に入れたテトラエトキシシランの溶液と接触させる、請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

5. アルコゲルをテトラアルコキシシランの溶液との接触を、20～100°Cの範囲の温度で6時間～16時間持する、請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。

6. 他の乾燥を40～100°Cの範囲の温度で行う、請求項5に記載の方法。

明細書
シリカ・エアロゲル様材料の製造方法

本発明は、シリカのエアロゲルと複合な材料の製造方法に関する。シリカ・エアロゲルは、非常に低密度の多孔質材料であり、93%までの空気を含む。本発明により製造される複合のシリカ・エアロゲルは、通常シリカ・キセロゲルと呼ばれている。この材料は、大きな気孔率を持つため、優れた熱絶縁性を持ち、その両端の気孔径が可視光線の波長より小さいので、透明でもある。シリカ・エアロゲルの典型的な性質は次の通りである：

密度： 70～150kg/m³

粗孔率： 1.07～1.05

空気中熱伝導率： 20°Cで0.031W/mK

真空中熱伝導率： 20°Cで0.001W/mK

粒径： 4～7nm

気孔孔径： 10～100nm

透過率： 10mmの厚さで88%

シリカ・エアロゲルは、アスペストの絶縁性のほぼ2倍の良好な絶縁性を有し、それは透明でもあるので、床の絶縁に用いることができる。シリカのキセロゲル／エアロゲルは、その多孔性のために、非常に大きな液体吸引能力を持ち、複合耐材料の出発材料として、また触媒及び液体、例えば、電解液のためのキャリヤーとしても用いることができる。

シリカ・エアロゲルを製造するため、最初は珪藻ナト

マ、乾燥を、シリカ・スケルトンを取り巻く液体中に存在する成分、又は、一層高い温度で自己液体から形成される成分を含む霧状気中で、例えば、乾燥中ゲル表面の95%までを覆うことにより行う、請求項6に記載の方

リウム水和物を出発材料として用い、塩化水素を触媒とした珪藻塩と水との反応によりアクアゲル(aquagel)を形成させていた。しかし、この製造装置は、乾燥工程を行なう前にそのアクアゲルをアルコールで洗浄しなければならないので、非常に時間のかかるものである。乾燥工程は好ましくは全ての液体を除去し、希望のシリカ網状組織だけを残すために必要である。

最近、シリカ・エアロゲルを製造するための出発材料としてテトラメチルキシシラン、Si(OCH₃)₄、Si、も用いられるようになってきた。TMOSは取扱い易く、純粋な形で溶液し易く、加水分解し易いため直切出発材料である。しかし、それは毒性を持ち、高価である。アルコゲルの形成は、所謂ゾル・ゲル法で低温酸及び(又は)堿基を触媒としてTMOSを加水分解することにより行われる。形成されたアルコゲルは水性メタノールによって取り囲まれたシリカ・スケルトン(skeleton)である。その時に起きた問題は、エアロゲルを得るためにそのシリカ・スケルトンから水性メタノールを除去することである。

希望のエアロゲルを製造するためには、上で述べたように、シリカ・スケルトンを取り巻く液体を除去することが必要であり、これは、液体の前部を取り去る時、アルコゲルに作用する毛細管力を除くか、又は少なくとも減少させることにより行うことができ、或は液体を除去する時、気孔が崩壊しないように前段粗粒を強化してもよ

い。

毛細管力を除く場合、二つの乾燥手順が可能である：

a) 隅界過乾燥法、この場合液相中の溶媒と、その溶液の露昇温度より高い温度のオートクレーブ中で、上昇させた圧力で気泡に転化させる。この乾燥方法を修正した方法では、一層低い露昇点を有する CO_2 の如き他の化合物で溶媒を抽出することである。露昇過乾燥法は、もし露滴があると、温い出される多量のメタノールが揮発を起こすことがあるため確実な方法である。

b) 液相乾燥、この場合アルコゲルを攪拌して固形にして、絞る後、溶媒を減圧下で除葉させる。

可選の第三の方法は次の通りである：

c) 溶媒の亞空氣泡及び直接の蒸発、この場合液相を気相に転化する。乾燥工程では、毛細管力のため通常気孔の直径及びゲルの電荷形成をもたらすであろう。文献では、気孔直径分布を示し、従って、アルコゲルの蒸み度を減少させるため D C C A (乾燥控制化学添加剤) を溶液に添加することが報告されており、それによって電荷がかなり減少する。しかし、得られるシリカ キセロゲルは比較的大きな密度、例えば、約 1.4 g/cm^3 の密度を有する。露昇に言えば、a) の製造方法だけがエアロゲルを与える結果になる。他の二つの方法) 及び c) では、失々シリカ クリオゲル及びシリカ キセロゲルとして記載されることがあるゲルが得られ、それらは大抵シリカ エアロゲル

と同じ性質を有する。

露昇過乾燥法では、低密度及び比較的良質な光学的性質を有するエアロゲルを与える結果になるが、その方法は乾燥中の高圧及び高湿度により高熱で危険な方法である。露の絶縁として用いるためのゲルの製造では、多量のメタノールを被熱することができるようにするため、操作中にかなりの危険要因になるオートクレーブを必要とする。露昇過乾燥法中、媒体として例えば、 CO_2 を用いることにより、溶媒の抽出が必要になる。

乾燥工程 b) は安価であるが、結晶化(即ち凍結)中の溶媒の体积縮聚により、乾燥中にゲルの電荷を起こす結果になり易い。

乾燥工程 c) は、通常ゲル構造体の崩壊によりゲルの大きな収縮を伴って行われる。特に反応性ではないこれらのキセロゲルから乾燥により高密度ガラスを製造する場合、有機溶剤、即ち、D C C A を除去することが問題になる。

本発明の目的は、比較的の低密度(即ち 0.5 g/cm^3 より低い密度)を有し、熱絶縁性材料として適切な材料であるシリカ キセロゲル(エアロゲル)を製造するための方法を示す。

本発明によれば、テトラアルコキシランを加水分解及び重結合して、水性アルコールにより取り囲まれたシリカ スケルトンであるアルコゲルを形成することによ

り、低密度のシリカ キセロゲルを製造するための新規で改良された方法が与えられる。その方法は、形成されるアルコゲルをテトラアルコキシランの溶液と接触させることを特徴とする。その接触を室温以上で維持してシリカ クスクルトンを安定化し、然る後、室温以上の温度ではほぼ大気圧より高い圧力でゆっくり乾燥する。アルコゲルをテトラアルコキシランの溶液と接触させる前に、アルコゲルを液体と接触させてそのゲルを洗浄し(シリカ クスクルトンを脱り去る性質アルコールの組成を変化させたもの)、表面の官能基を復元するのが適切である。この液体は、例えば、水とアルコール、好ましくは約 40% のメタノールとの混合物からなる。この液体は数回取り換えてよい。洗浄の際に添加する液体は、溶点までの温度、好ましくは室温を有する。

アルコゲルを製造するためテトラメトキシランを用いるのが適切であり、然る後、形成されたゲルを、例えば、低濃度アルコール、特にメタノールの中に入れたテトラエキシランの溶液と接触させる。

アルコゲルと後で添加したテトラアルコキシランとの間の接觸は、ゲル構造組織の強度が与えられるのに充分な長い時間、例えば、6 時間から 16 時間。アルコゲルについての危険が起きない温度、好ましくは $18\text{--}20^\circ\text{C}$ 、特に $10\text{--}15^\circ\text{C}$ の温度に維持するのが適切である。熱成時間は長くすると、生成物の気孔を最大にし、即ち、密度を最小にする結果になる。アルコゲルを液体、例えば水

性アルコールで洗浄すると、ゲルの収縮を少なくし、気孔を大きくする結果になる。

用いられるアルコールは、通常 1、2、又は 3 回のアルコノール、特に 1 ～ 10 倍の炭素原子を有するもの、好ましくはメタノールである。

余りにも早い乾燥は崩壊をもたらすので、調節された条件で乾燥を行うことが本質的に重要である。調節された乾燥は、シリカ クスクルトンを程々巻く液体中に存在する諸成分、又は高濃度でその液体から形成される成分を含む露滴中に乾燥を行なうことにより達成することができる。乾燥は、例えば、そのような露滴を持つ露中で行なってもよく、或はアルコゲルが地に完全に覆われる。例えば、33%まで潤された状態に保しながら行なってもよく、それによって同じ効果が得られる。乾燥温度は $40\text{--}10^\circ\text{C}$ の範囲の温度で行なうのが適切である。乾燥温度は室温から水性アルコールの沸点まで徐々に変化させてもよい。

このようにして形成されたキセロゲルは低い密度(例えば、 0.5 g/cm^3 以下)を持ち、均質な構造も有する。

実験例

アルコゲルを、T M O S の加水分解及び重結合により製造した。加水分解は、被膜として NaOH 、化学量論的量の水(T M O S : 水モル比、1 : 4)、及び溶媒としてメタノールを用いて行なった。ゲル形成は約 0°C で行なわれた。アルコゲルは、取り外し可能なネスコフィ

特表平6-510268 (4)

にテトラエトキシシランの溶液で置き換えた。その後は溶媒例 1 と同じである。

水及びメタノールの溶液でアルコゲルを処理することにより、乾燥中のアルコゲルの収率は少なくなった。乾燥中のアルコゲルの収率は約13%であった。製造されたシリカキセロゲルの熱伝導率は $0.028 \pm 0.04 W/mK$ まで低下していることが測定された。

アルコゲルを洗浄するために用いた液体混合物中の水の量を増大すると、表面積は減少し、孔径は直線的に増

實驗四

実験例 1 及び 2 と同じ手順であるが、洗浄中に用いた液体混合物中、及びゲル網状組織を強化するために用いたテトラアルコキシシランのための溶媒としてのメタノールをエタノールによって置き換えた。

ム(*Hexacellis*)底を育てるバイオレックス／テフロン袋に注達した。ゲル形成後、完全に固った状態で温度を下げて装置した後、アルゴダルの入った型をトラエストキシレンタン(T-EOS)及びメタノールの熱成液槽中に投入した。約24時間後からその型を取り出し、その溶をもつたまま更に4時間保持した。液温及び親水性の範囲中、湿度を約60%に保持した。次に、ゲルを11%の度まで重い、約60℃で1気圧の圧力で乾燥した。その後により0.42~0.73g/cm³の範囲の密度を有する一體的なゲルが得られた。熱成液槽に異なったモル比のT-EOS及びメタノールを用いた熱成液槽中のT-EOSの量を増大し、この液体中の時間を増大すると、密度は直的に減少し、それに対応して熱成分子量が縮小した。既存のアルゴダルの収量は、モル比及び熱成液槽により、3~35%の範囲にあった。キセロダルの比表面積は、460~458m²/gの範囲にあった。形成されたシリカキセロダルの熱伝導率は、45℃で0.84±0.004W/mKまで下していることが測定された。

實例 2

実験例1に記載したように、アルコダルを製造した。重った状態で数時間まで放置した後、アルコダルの入った袋をメタノール及び水(割合:水30体积%)からなる液体中に浸漬した。液体混合物を24時間の間隔で3回取り換えた。液体混合物中のアルコダルを全洗浄中溶液に維持した。4日後、洗浄溶液を真露酒例1の場合のよう

四庫全書

四 聚丙烯酰胺

PCT/MD 92/00095

Object description with its current status	Position	Object name	Positional error
SE-6 - 422956	02-01-15	AI-1+	1854
		EP-1+	0318595
		SE-4+	7002746
		SE-5+	422956
		SE-6+	422956
US-4 - 4462927	02-00-00	None	
US-4 - 3658210	00-01-29	None	
EP-4Z - 0318276	01-04-01	AU-5	500323
		EP-5	0318276
		CA-1+	0208999
		CA-2+	0208999
		DE-4+	3618133
		DE-5+	3618133
		JP-4+	62027514
		US-1+	4775629
		US-2+	4921893